

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-121699

(43)Date of publication of application : 13.10.1977

(51)Int.Cl.

C08G 18/42  
// D06N 3/14

(21)Application number : 51-038206

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 07.04.1976

(72)Inventor : TANAKA CHIAKI  
YATABE YOKO  
MORIKAWA MASANOBU

## (54) PREPARATION OF BLOCK COPOLYMER POLYURETHANE ELASTOMERS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain title elastomers having improved thermal stability, moldability, hydrolysis resistance and low temperature characteristics by the reaction of a specific amount of polyisocyanate compound with a specific block copolyetherester for extending the chain and modification.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭52—121699

⑪Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号  
C 08 G 18/42 //  
D 06 N 3/14

⑫日本分類 庁内整理番号  
26(5) G 111.1 7160—45  
27 E 23 7327—37

⑬公開 昭和52年(1977)10月13日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ブロック共重合ポリウレタンエラストマーの  
製造法

⑮特 願 昭51—38206  
⑯出 願 昭51(1976)4月7日  
⑰発 明 者 田中千秋  
知多市佐布里字下蛇淵7—2  
同 矢田部洋子

⑱発 明 者 名古屋市北区城北新町3  
森川正信  
名古屋市昭和区紅梅町3—6—  
2  
⑲出 願 人 東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地

明 細 書

1 発明の名称  
ブロック共重合ポリウレタンエラストマー  
の製造法

2 特許請求の範囲

(A)ジカルボン酸成分の40モル%以上をテレフタル酸成分が占め、また低分子量ジオール成分の50モル%以上を1,4—ブタンジオール、高分子量ジオール成分の60重量%以上を数平均分子量が3000~5000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが占めたブロックコポリエーテルエステルであり、かつ該ブロックコポリエーテルエステルの数平均分子量が1000乃至10000未満で、そのうち高分子量ジオールから誘導されたソフトセグメントが20~90重量%を占めているブロックコポリエーテルエステルに(B)ポリイソシアネート化合物をイソシアネート基数がブロックコポリエーテルエステルのカルボキシル末端基とヒドロキ

シル末端基との総和に対し、0.10~1.10倍当量になるように作用させることを特徴とするブロック共重合ポリウレタンエラストマーの製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は熱安定性と成形性が特に優れ、耐加水分解性、低温特性においても優秀なブロック共重合ポリウレタンエラストマーの製造法に関するものであり、さらに詳しくはジカルボン酸成分の40モル%以上をテレフタル酸が占め、また低分子量ジオール成分の50モル%以上を1,4—ブタンジオール、高分子量ジオール成分の60重量%以上を数平均分子量が3000~5000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが占め、かつ高分子量ジオールから誘導されたソフトセグメントが20~90重量%を占めている、数平均分子量が約1000乃至10000未満のブロックコポリエーテルエステルに、特定量のポリイソシアネート化合物を作用させて鎖延長ならびに変性を施したことを、

特徴とするブロック共重合ポリウレタンエラストマーに関するものである。

従来ポリウレタンエラストマーは有機ジイソシアネートと末端が水酸基であるポリ(アルキレンオキシド)グリコールや脂肪族のポリエステルグリコールおよび水または低分子量ジオールとをN、N-ジメチルホルムアミド(DMA)などの有機溶媒中重合させる方法が1段重合法として一般的である。こうして得られたポリウレタンエラストマーは優れた弾性特性を有するため弾性繊維や弾性成型品として広く使用されている。しかしながらかかるポリウレタンエラストマーはDMAなどの溶剤を用いることが不可欠であり、作業性や排水、排ガスなど環境保全の面から好ましくないばかりでなく、さらに熱分解を起こし易い、成型品を作る際の成形速度が遅いなどの大きな欠陥があつた。

また、ポリウレタンエラストマーはソフトセグメントがポリエステルかポリエーテルかによりそれぞれポリエステルウレタンとかポリエー

テルウレタンとか呼ばれており、ポリエステルウレタンは耐加水分解性や低温特性が悪いのに対し、ポリエーテルウレタンはそれらが改善される一方、耐化学薬品性、耐油性および物理的強度や耐性に欠けるという短所がある。この観点からポリウレタンエラストマーは要求性能に応じてタイプが使い分けられているものの例えば耐加水分解性、耐油性および低温特性の全てが要求される自動車用部品、工業部品などではほとんど使用することができないとされている。

本発明者らは上記するポリウレタンエラストマーの欠点に鑑み、耐加水分解性、耐油性、耐化学薬品性や低温特性、機械的強度が優れ、かつ成形性と熱安定性の優れたポリウレタンエラストマーを製造せんと鋭意検討し、ここに本発明に到達した。

すなわち本発明はジカルボン酸成分の40モル%以上をテレフタル酸が占め、また低分子量ジオール成分の50モル%以上を1,4-ブタンジオール、高分子量ジオール成分の60重量%

以上を数平均分子量が300~5000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが占め、かつ高分子量ジオールから誘導されたソフトセグメントが20~90重量%を占めている、数平均分子量が1000乃至14000未満のブロックコポリエーテルエステルにポリイソシアネート化合物をイソシアネートがブロックコポリエーテルエステルのカルボキシル末端とヒドロキシル末端の総量に対し0.10~1.10倍当量になるよう作用させたことを特徴とするブロック共重合ポリウレタンエラストマーの製造法を提供する。

本発明は特定の構造を有するブロックコポリエーテルエステルプレポリマを用いる点と、それに特定量のポリイソシアネート化合物を作用させた点の2つに重要な構成要素が存在する。

本発明で使用するコポリエーテルエステルプレポリマ中のハードセグメントを構成するポリエステル成分の選択が重要であり、分子中のテレフタル酸残基が全ジカルボン酸残基の少なく

とも40重量%であるジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体(A)と、少なくとも50重量%が1,4-ブタンジオールからなる低分子量ジオール(B)からなるいわゆるポリブタレントレフタレート为主要な構成成分とするポリエステルをハードセグメントとするものが好ましい。

(A)成分として用いられる60重量%より少ない成分としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、1,5-ナフタリンジカルボン酸、ビス(γ-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、シクロペタンタンジカルボン酸、4,4'-ビス(シクロヘキシル)ジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

全ジカルボン酸残基中のテレフタル酸残基は得られたポリウレタンエラストマーに熱安定性、成形性、耐加水分解性を付与するために40モル%以上が必要であり、全てのジカルボン酸成分をテレフタル酸成分が占めてもよいが、特にポリウレタン製造時にある種の有機溶剤に溶がしたり、接着性や弾性特性を向上させることを目的とする場合には上記するとき共重合ジカルボン酸成分が必要になる。またこれらのジカルボン酸成分は2種より多くの成分を混合して用いることも可能である。

反応によりブロックコポリエーテルエステルプレポリマー中の短鎖ポリエステルセグメントを生じる低分子量ジオールとしては、本発明の目的とする熱安定性、成形性の向上を達成するために、少なくとも50重量%が4-ブタンジオールであることが必要である。また適宜目的とする用途に応じて、例えばポリウレタンの製造および適用を溶液として行なうような際には系の溶解性や溶液安定性を向上させるために、

コポリエーテルエステルプレポリマーはミクロ相分離組織を形成してゴム弾性の発現に寄与する。またこの分子量はその目的とする用途や形態、製造法などにより適宜選択することができ、機械的強度や耐化学薬品性、耐老化性などが要求される場合には比較的高分子量のものを、逆に溶剤中でイソシアネート化合物との反応を達成させるような比較的ウレタン濃度の高いポリウレタン化合物を作る際には比較的低分子量領域のものをを用いる方が好ましい。なおポリ(アルキレンオキシド)グリコールのマイナー成分として、部分的にポリカプロラク톤のような脂肪族ポリラクトンプレポリマーを用いて耐老化特性を改良させることもできる。

これらの各成分のブロックコポリエーテルエステルプレポリマー中に占める割合は長鎖ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位が全プレポリマーの20~90重量%、より好ましくは、25~85重量%となるような割合で、ブロックコポリエーテルエステルプレポリマーを

少量の共重合成分を使用してもよい。50重量%未満の成分(マイナー成分)としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。

ジカルボン酸と反応して、長鎖ポリエーテルエステルセグメントを形成するポリ(アルキレンオキシド)グリコールとしては、耐水性・耐熱性および得られるポリマーの弾性の点から、少なくとも60重量%はポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを使用することが好ましく、40重量%未満の成分としては、ポリエチレングリコール、ポリ(1,2および1,3-プロピレンオキシド)グリコールあるいはこれらの共重合体などが挙げられる。ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの平均分子量は300~5000より好ましくは450~2500である。この範囲の分子量を有するポリ(アルキレンオキシド)グリコールから生成したブロック

重合する必要がある。ブロック(ポリアルキレンオキシド)グリコール単位が90重量%を超えると、ブロック共重合ポリウレタンの耐熱性・耐化学薬品性および成形性が低下し、良好なエラストマーが得られない。また、20重量%より少ない場合は、ブロック共重合ポリウレタンの弾性性能が発揮されない。また成分のごく一部を結晶性・接着性および成形性などに著しい影響を与えない範囲で、第三成分を添加してもよい。特に第三成分として、ジカルボン酸のごく一部をトリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸などのポリカルボン酸に置きかえること、あるいは低分子量ジオールのごく一部をグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどのようなポリオールと置換することにより、弾性特性をより発揮させることもできる。

かかるブロックコポリエーテルエステルを本発明においてプレポリマーの形で使用するとともに特徴があるが、ウレタン結合を導入せずに

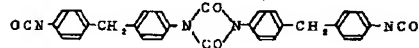
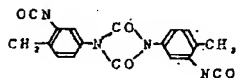
直接高分子量化することも可能であるが、ポリエーテルエステルエラストマーは耐溶剤性と弾性特性において本発明の目的とするときポリウレタンによりはるかに劣った性能しか有さない。

本発明におけるキポイントはいずれもポリエーテルエステルプレポリマーに特定量のポリイソシアネート化合物を作用させ、ブロックコポリエーテルエステルウレタンを製造する点にある。ブロックコポリエーテルエステルプレポリマーの分子量は繊維、フィルム、成形品、接着剤などその目的とする用途・性能に応じて適宜変動させうるが、弾性性能などの機械的諸性質、耐熱性、耐加水分解性や成形性などの観点から約1,000乃至10,000未満のものが好ましく用いられる。分子量が10,000以上ではウレタン結合濃度が低く、弾性回復性、耐溶剤性、接着性などの機能を付与させえない。

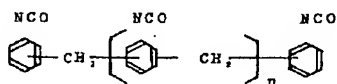
また分子量が1,000未満のプレポリマーを用いた場合には本発明の目的とするポリウレタ

ンの熱安定性、耐加水分解性や成形性を改善することがむづかしい。

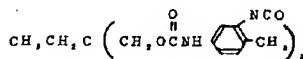
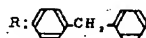
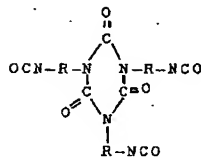
ポリイソシアネート化合物とは、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、4,4'-ジクロヘキシルメタンジイソシアネートなど炭素原子数が2~20の脂肪族および脂環族ジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、およびそれら両者の混合物(TDI)、4,4'-ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、D-およびL-キシリレンジイソシアネートなどのジイソシアネートおよびそれらの2量体、例えば



など、また下式のごときポリイソシアネートである。



$n = 1, 2$



またこれらのポリイソシアネートのイソシアネート基はアルコキシ基やフェノキシ基でブロックされてアロプアネートを形成していてもよく、実質的にイソシアネート基として取り扱うことができる。

添加すべきポリイソシアネートのイソシアネート基量は、ブロックコポリエーテルエステルの末端基の総量、一般にはカルボキシル基とヒドロキシ基の総量に対し0.10~1.10倍当量特に好ましくは0.20~1.05倍当量を添加する。添加量が0.10倍当量より少ないと高分子量ポリウレタン重合体とすることができず、逆に1.10倍当量より大きい場合にはゲル化を誘起したり、着色や熱分解などの不都合を招来するので好ましくない。

次に本発明のポリイソシアネートによる変性方法について述べると、ポリイソシアネートの液体、粉末、フレーク等をブロックコポリエーテルエステルのペレット、粉末もしくは溶液状態に加え、1軸または2軸の押出機、ニーダー、

パンバーミキサー、重縮合釜などの混合装置で、混合手段を有効ならしめることを可能とする最低温度と最短時間を用いて配合する。もちろん紡糸機や成形機などのスクリーンによる押出装置の直前に配合してもよく、またスタティックミキサーなどで代表されるごときパイプミキサー類を用いて配合すれば有効な変性を達成しうることがある。

さらにブロックコポリエーテルエステルをジオキサン、テトラヒドロフラン、二塩化エチレン、テトラクロロエタン、クロロホルム、トリクレン、パークレン、トルエン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどの溶剤、もしくは混合溶剤に溶解もしくは分散させた後ポリイソシアネートを徐々に添加し、時には加温し、そのままもしくは溶剤を揮散させた後成形に供することも可能である。

ポリイソシアネートのブロックコポリエーテルエステルブレポリマーに対する添加方法はポリイソシアネートの添加量、ブレポリマーの分子

量および目的とするポリウレタンの性状によつて適宜選択されるべきである。特にポリイソシアネートの添加当量数や添加量が大で、かつブレポリマーの分子量が比較的小である場合にはブロックコポリエーテルエステルブレポリマーの液相に対しポリイソシアネート化合物を作用させることが好ましく、逆にポリイソシアネートの添加当量数や添加量が小で、かつブレポリマーの分子量が比較的大である場合にはコポリエーテルエステルブレポリマーの溶解状態でポリイソシアネート化合物を作用させるのがよい。もちろん通常のポリウレタン製造法と同様に、グリコール、ジアミン、ヒドラジンなどの鎖伸長剤を併用してもよい。

また必要に応じてヒンダードフェノール系化合物、芳香族アミン化合物、リン酸エステル系化合物、亜リン酸エステル系化合物などの耐熱剤（酸化防止剤）や、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、有機リン化合物などの耐光剤を添

加することにより、ポリマーの分解や変色を防ぎ安定性を向上せしめることができる。これらの安定剤はブレポリマー重合時にまたは重合後に加えてよく、またポリウレタンとして成形する前に添加してもよい。

本発明によつて得られたポリウレタンエラストマーは従来に見られなかつた優れた熱安定性と成形性および耐加水分解性、低温における弾特性等を有しているため成型品として、ダストカバー、ブッシュ、ボールジョイント、ベアリング、パッキング、ガスケット、ダイヤフラム、ギヤなど各種の自動車用、工業用部品に用いることができ、また繊維、フィルムなどの形態でも用いうる。さらに溶液の形状で布、フィルム、シート等の表面にコーティングすることもでき接着性、弾性的風合、防水性などの性能を付与しうる。

以下に本発明を具体的な実施例で説明する。

#### 実施例 1

テレフタル酸 21.0 部、イソフタル酸 9.0

部、数平均分子量が約 800 のポリ（テトラメチレンオキソド）グリコール 29.3 部および 1,4-ブタンジオール 17.9 部をチタンテトラブトキソド触媒の存在下に 210℃ で 3 時間 30 分エステル化反応させた後、0.5 mmHg の真空下に 245℃ で縮合反応を行なわしめ、5.5 センチボイズ/245℃ の粘度になつた時点でブレポリマーとして取り出した。得られたブレポリマー(A)の分子量は約 5700 であつた。ブレポリマー(A)を乾燥したクロロホルムに 20 重量比になるように溶解し、トリレンジイソシアネート(2,4-TDI と 2,6-TDI の 80 対 20 の比の混合物)をブレポリマー(A)のヒドロキシル末端基とカルボキシル基末端の総量に対し、1.03 倍当量になるように 50℃ で徐々に添加し 2 時間攪拌を続けた。その後 1 時間かけて 170℃ まで昇温し、最終的には系を真空系にしてクロロホルムを完全に留去した。得られたポリウレタン(I)はオルトクロロフェノール中 25℃、0.5 秒での相対粘度が 1.75 であつた。

## 第 1 表

	本 発 明 ポリウレタン(I)	比 較 例	
		ポリウレタン(II)	ポリウレタン(III)
引張強さ(kg/cm <sup>2</sup> )	3 9 0	4 6 0	3 7 0
伸 び(%)	7 0 0	4 2 0	4 6 0
初期弾性率(kg/cm <sup>2</sup> )	3 5 0	2 1 0	1 7 0
弾性回復率(%)室温	9 2	9 0	9 3
-20℃	7 5	1 6	5 1
熱分解開始温度(℃)	2 6 0	2 2 0	2 1 5
70℃, 100%飽和水蒸気中, 1週間処理後の強度保持率(%)	9 5	2 5	7 0

このポリウレタン(I)は190℃~250℃で容易に射出成形でき、離型性や硬化速度など通常のプラスチックと全く同様に成形できた。物性は第1表に示す通りである(210℃での射出成型品)。

一方比較のために数平均分子量が約2000のポリブチレンアジペートをソフトセグメントとして同様の方法で合成したポリウレタン(II)、および数平均分子量が約2000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールをソフトセグメントとして同様の方法で合成したポリウレタン(III)は210℃以上では熱分解による発泡のために良好な成型品が得られず、また190~210℃においても硬化速度が極めておそいために成形サイクルが長くなった。

(本頁以下空白)

## 実施例 2

実施例1と同様の条件でエステル化反応までを行なった反応混合物を、0.2 mmHgの真空下、240℃で縮合反応を行なわしめ15ボイズ/240℃の粘度になつた時点でプレポリマーとして取り出した。このプレポリマー(II)の分子量はほぼ末端基の98%がヒドロキシル末端基であり、末端基から算出した分子量は約2400

であつた。プレポリマー(II)を冷却後粉砕して粉末とし、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)をイソシアネート基数がプレポリマー末端基数の0.80倍当量になるように粉末でドライブレンドした後、210℃に加熱された3.0 mmφの押出機に導き、1.00 mm厚みの無延伸フィルムとして成形した。フィルムは弾性的性質にも優れており、強度も大であつた。フィルムは赤外線吸収スペクトルの観察からウレタン結合の生成が確認され、相対粘度1.92、末端基定量から推定される数平均分子量が約24000のポリウレタンである。フィルムの機械的性質は次の通りであつた。

引張り強さ	280 kg/cm <sup>2</sup>
伸 び	850 %
初期弾性率	520 kg/cm <sup>2</sup>
弾性回復率室温	89 %
-27℃	78 %

## 実施例 3

テレフタル酸159部、フタル酸39.8部、数平均分子量約2000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール200部および4-ブタンジオール170部をチタンテトラブトキシド触媒の存在下に210℃で4時間エステル化反応させた後、0.2 mmHgの真空下に245℃で縮合反応を行なわしめ、30ボイズ/245℃の粘度になつた時点でプレポリマーとして取り出した。得られたプレポリマー(II)の分子量は約4500、末端基のほぼ100%がヒドロキシル基であつた。イソシアネート基が末端基に対し第2表に掲げる割合になるように170℃のニーダ中でMDIを添加して2分間混練後ガット状に取り出し、ペレタイズし、次いで200℃で射出成形した。物性を第2表に示す。

(本頁以下空白)

第 2 表

MDI添加量(NCO/OH当量)	0.05	0.50	0.90	1.05	1.20
相 対 粘 度	1.47	1.72	1.80	1.84	不 溶
引張り強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	210	550	370	340	250
伸 び ( % )	720	770	710	580	120
初期弾性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	860	470	440	480	450
弾性回復率 ( % )	45	87	92	91	80
成型性	△	○	○	○	△~×
熱分解開始温度 (°C)	254	254	253	251	240

## 実施例 4

テレフタル酸 124 部、セバシン酸 51 部、数平均分子量が約 1000 のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール 250 部および 4-ブタンジオール 110 部をチタンテトラブトキシド触媒の存在下に実施例 1 と同様の条件で反応させ、分子量分布の広い末端基定量から算出した数平均分子量が約 2650 のプレポリマー(Ⅱ)を得た。プレポリマー(Ⅱ)をジメチルホルムアミドの 12 倍溶液とし、80°C にてヘキサメ

第 3 表

	本発明 ポリウレタン	比較例 ポリエーテルエステル
相 対 粘 度	1.82	1.86
引張り強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	120	42
伸 び ( % )	650	900
初期弾性率常温 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	130	520
-20°C ( % )	600	950
弾性回復率常温 ( % )	96	77
( % )	86	65
トリクレン浸漬	変化なし	溶 解

## 実施例 5

ジメチルテレフタレート 931 部、ジメチルイソフタレート 233 部、4-ブタンジオール 810 部および数平均分子量が約 1000 のポリテトラメチレンオキシドグリコール 100 部をチタンテトラブトキシド触媒と共に 210°C で 2 時間加熱し、ほぼ理論量のメタノールを

特開 昭52-121699(7)

チレンジイソシアネートをプレポリマーの末端基に対し、丁度当量になるように徐々に滴下し、5 時間で反応を完了させた。この溶液を 35°C の 50 倍 DMF 水溶液に浸漬しフィルムを作った。

このフィルムは第 3 表に示す性質を有し、トリクレンにも耐性があつて人工皮革用として十分使用しうる強度と伸び、低温特性を有していた。一方比較のためにプレポリマー(Ⅰ)の製法に準じて反応時間を延長して高重合度ブロックコポリエーテルエステルエラストマーを作り、同様に製膜したフィルムは強度的にも耐溶剤性においても合成皮革には使用できないものであつた。

(本頁以下空白)

留去してエステル交換した。0.2 mmHg の真空下に 245°C で加熱、縮重合させ、ポリエーテルエステルのプレポリマーを作った。この際重合時間を変更することによつてプレポリマーの分子量を 3920、8570、13200 と 3 種のものを作成した。いずれも粉末化し、第 4 表に掲げる割合で MDI を添加し、105°C の押出機からガット状に吐出し、得られたポリウレタンをプレスシートとして機械的性質および耐溶剤性を調べた。プレポリマーの分子量が高いものからは耐溶剤性や弾性特性に劣つたものしか得られなかつた。

(本頁以下空白)



第 4 表

プレポリマーの分子量	3920		8570		13200	
MDI添加量 <sup>*1</sup>	0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.0
ポリウレタン相の相対粘度 <sup>*2</sup>	1.63	1.95	1.80	2.02	1.87	ゲル
機械的性質						
強度 ( $\text{kg/cm}^2$ )	230	500	270	310	210	—
伸び ( % )	320	470	490	500	490	—
初期弾性率 ( $\text{kg/cm}^2$ )	930	780	770	810	1050	—
弾性回復率 ( % )	86	93	90	92	69	—
耐溶剤性 <sup>*3</sup> ( % )						
トリクレン	+19.5	+10.3	+22.4	+13.0	溶解	—
トルエン	+3.4	+1.4	+5.1	+1.9	+15.1	—

\*1 イソシアネート基対プレポリマーのOH+COOH末端基の当量比

\*2 OCP中、25℃、0.5%濃度

\*3 50℃、10HR浸漬後の重量増加率

特許出願人 東レ株式会社